

PCT/JP 2004/016716

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 8 5 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 8 5 2 1]

REC'D 23 DEC 2004

WIPO PCT

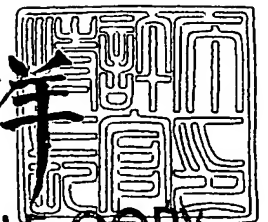
出 願 人 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 5 5 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001833
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07F 7/08
C08L 83/04
C08L 83/06

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 モリタ ヨシツグ
【氏名】 森田 好次

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 イッシキ ミノル
【氏名】 一色 実

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 ウエキ ヒロシ
【氏名】 植木 浩

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社内
【フリガナ】 トガシ アツシ
【氏名】 富樫 敦

【特許出願人】
【識別番号】 000110077
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
【代表者】 齊藤 圭史郎

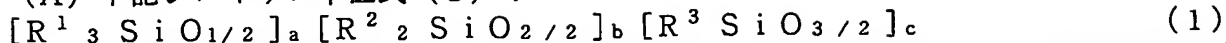
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 057222
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) 下記シロキサン単位式 (1) :



{式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一価炭化水素基であり、そのうち少なくとも 2 個は芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基であり、 R^3 の 20 モル% 以上はフェニル基であり、 $a + b + c = 1$ であり、 a は平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、 b は平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、 c は平均 $0.2 \leq c \leq 0.9$ である。}

で表される芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン、

(B) フェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも 2 個有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、および

(C) 硬化促進剤

からなることを特徴とする、硬化性シリコーン組成物。

【請求項 2】

さらに、(D) 充填剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 3】

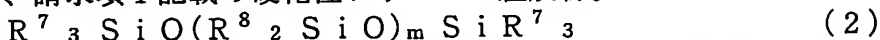
(A) 成分が液状であることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 4】

(A) 成分を表すシロキサン単位式 (1) 中、 a が平均平均 $0 < a \leq 0.8$ であり、 b が 0 であることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 5】

(B) 成分が、下記式 (2) で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。



{式中、 R^7 、 R^8 は同一または異なる一価炭化水素基（但し、そのうち少なくとも 2 個はフェノール性水酸基含有一価炭化水素基である。）であり、 m は 0 ~ 1000 の整数である。}

【請求項 6】

(A) 成分 100 重量部に対し、(B) 成分 1 ~ 1000 重量部と (C) 成分 0.01 ~ 100 重量部からなることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 7】

(A) 成分のエポキシ基がグリシドキシ基あるいは、3, 4-エポキシシクロヘキシル基であることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 8】

液状あるいはペースト状である、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性シリコーン組成物を硬化してなる硬化物。

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性シリコーン組成物およびその硬化物

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性シリコーン組成物に関し、詳しくは、硬化特性に優れ、硬化後は可撓性および接着性に優れた硬化物となる、硬化性シリコーン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電気部品、電気・電子素子用封止材、接着剤等に使用されているエポキシ樹脂組成物などの硬化性樹脂組成物は、その硬化物の弾性率が大きく剛直であることから、硬化樹脂の熱膨張によりその樹脂で封止される電気・電子素子に大きな応力が加わる。この応力は、電気・電子素子の反りや基板の反りを引き起こしたり、硬化樹脂自体に亀裂を生じたり、あるいは電気・電子素子を破壊したり、電気・電子素子と硬化樹脂との間に隙間を生じたりする。

【0003】

硬化樹脂の低応力化を目的として、エポキシ基を有するシリコーンレジン硬化性樹脂に配合する硬化性樹脂組成物（特開平5-295084号公報参照）、エポキシ樹脂およびシアネート樹脂とエポキシ基を有するジメチルシロキサン化合物との反応生成物からなるダイアタッチペースト（特開平10-147764号公報、特開平10-163232号公報参照）、エポキシ基含有シリコーンオイルとフェノール系有機化合物との反応性生物からなるダイボンディング材（特開平7-22441号公報、特開平7-118365号公報、特開平10-130465号公報参照）などが提案されている。しかし、これらの硬化物は依然として剛直で低応力化が不十分であり、電気・電子素子への適用には限界があった。

【0004】

一方、硬化性シリコーン組成物は、これを硬化して得られた硬化物が、誘電特性、体積抵抗率および絶縁破壊強度等の電気的特性に優れているため、電気部品、電気・電子素子用封止材、接着剤等に使用されている。しかし、硬化性シリコーン組成物は、これを硬化して得られた硬化物が柔軟である一方、その熱膨張率が大きかったり、強度や弾性率が低いことからその電気・電子部品の保護能力、つまり、外部からの衝撃に対する保護機能が小さかったりするという問題があった。また、硬化物の電気・電子素子に対する接着性が低い場合、電気・電子素子と硬化樹脂との間に隙間を生じたりするという問題もあった。このため、充填剤を配合して柔軟な硬化物の熱膨張係数を小さくすることが考えられたが、充填剤の配合と共に弾性率が急激に大きくなり、その柔軟性や可撓性が失われるという問題があり、その改善効果にも限界があった。

【0005】

また、特開平6-306084号公報には、エポキシ変性シリコーンオイルおよびフェノール変性シリコーンオイルからなるゲル化時間の短い硬化性シリコーン樹脂組成物が提案されている。しかし、その樹脂組成物は硬化性に劣り、組成物の硬化には長い加熱時間を要するという問題点があった。

【0006】

【特許文献1】特開平5-295084号公報

【特許文献2】特開平10-147764号公報

【特許文献3】特開平10-163232号公報

【特許文献4】特開平7-22441号公報

【特許文献5】特開平7-118365号公報

【特許文献6】特開平10-130465号公報

【特許文献7】特開平6-306084号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意努力した結果、本発明に到達した。

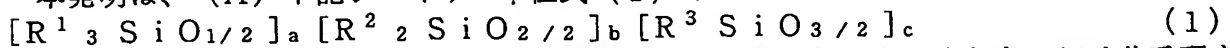
【0008】

すなわち、本発明の目的は、迅速に硬化し、硬化後は可撓性および接着性が優れた硬化樹脂となる硬化性シリコン組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、(A) 下記シロキサン単位式 (1) :

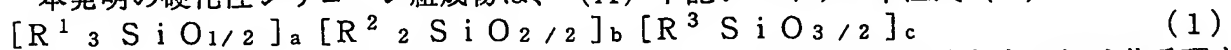


式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一価炭化水素基であり、そのうち少なくとも2個は芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基であり、 R^3 の20モル%以上はフェニル基であり、 $a+b+c=1$ であり、 a は平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、 b は平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、 c は平均 $0.2 \leq c \leq 0.9$ である。} で表される芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B) フェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、および(C) 硬化促進剤からなることを特徴とする、硬化性シリコン組成物に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化性シリコン組成物は、(A) 下記シロキサン単位式 (1) :



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一価炭化水素基であり、そのうち少なくとも2個は芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基であり、 R^3 の20モル%以上はフェニル基であり、 $a+b+c=1$ であり、 a は平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、 b は平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、 c は平均 $0.2 \leq c \leq 0.9$ である。} で表される芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B) フェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、および(C) 硬化促進剤からなるので、迅速に硬化し、その成形工程において加熱時間の短縮あるいは加熱硬化温度の低減が可能となる。すなわち、その成形工程において熱膨張による内部応力を小さくすることができることから、微細、脆弱な部品の保護材として使用したときその破損を防止することができ、また基材との接着も強固となる。さらに、本発明の硬化性シリコン組成物は、溶剤レジスト、ニッケル、銅といった難接着性の基材に対しても良好な接着性を示す。したがって、電気部品や電子素子の封止剤、注型剤、コーティング剤、接着剤等として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

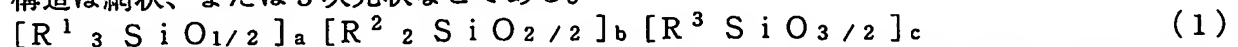
【0011】

以下、本発明の硬化性シリコン組成物について詳細に説明する。

(A) 成分は本発明組成物の主剤であり、そのエポキシ基が(B) 成分中のフェノール性水酸基と反応して架橋し、硬化する。

【0012】

(A) 成分は下記シロキサン単位式 (1) で表されるオルガノポリシロキサンであり、 $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位からなるか、 $[R^1_3 Si O_{1/2}]$ 単位と $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位とからなるか、 $[R^2_2 Si O_{2/2}]$ 単位と $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位とからなるか、 $[R^1_3 Si O_{1/2}]$ 単位と $[R^2_2 Si O_{2/2}]$ 単位と $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位とからなり、分子構造は網状、または3次元状などである。



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一価炭化水素基であり、少なくとも2個は芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基である。エポキシ基含有一価炭化水素基中には、芳香環が含まれないことが必要である。これは、エポキシ基含有一価炭化水素基中に芳香環が含まれると本発明組成物が迅速に硬化しなくなるからである。

【0013】

一価炭化水素基としては、炭素原子数1~20の一価炭化水素基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基が例示される。中でも、アルキル基、特に、メチル基が好ましい。芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基としては、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基、2-(3, 4-エポキシノルボルネニル)エチル基、2-(3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシル)-2-メチルエチル基が等のエポキシ基結合アルキル基が例示される。中でも、3-グリシドキシプロピル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が好ましい。これらの芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基は1分子内に2個以上存在する。(A)成分のエポキシ当量((A)成分の重量平均分子量を(A)成分1分子中のエポキシ基の数で割った数値)は、100~2000の範囲であることが好ましく、より好ましくは100~1000であり、最も好ましくは100~700である。これは、この範囲の下限未満では、本発明組成物の硬化物の可撓性が十分でなくなる場合があるからであり、この範囲の上限を超えると、本発明組成物の接着性や硬化性が悪化したり、本発明組成物の硬化物が非常に脆くなったりする場合があるからである。

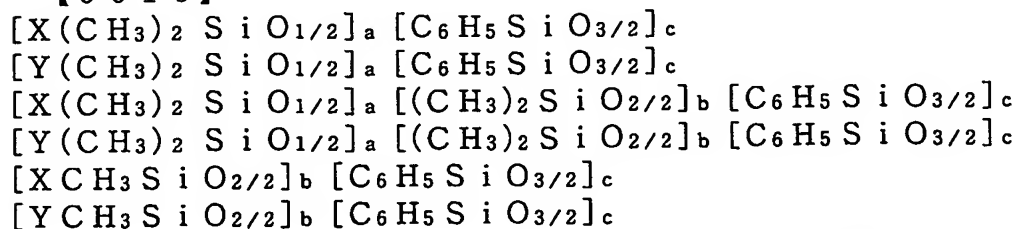
【0014】

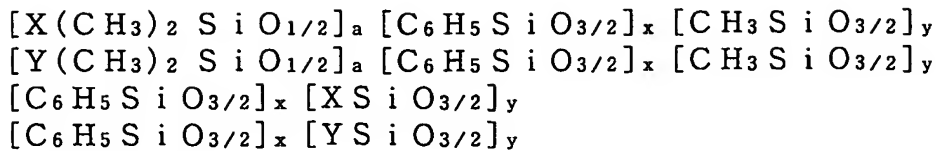
なお、 R^3 の20モル%以上はアリール基であり、50モル%以上がアリール基であることが好ましく、80モル%以上がアリール基であることがより好ましい。これは、上記範囲未満であると、(B)成分との相溶性や基材との接着性が十分でなかったり、本発明硬化性シリコン組成物の硬化物の強度が充分でなかったりする場合があるからである。 R^3 のアリール基としては特にフェニル基が好ましい。a、b、cは各シロキサン単位の合計モル数を1とした場合の平均モル数を意味している。したがって $a + b + c = 1$ である。なお、 $a + b \neq 0$ であることが好ましい。これは、(A)成分が $[R^3 Si O_{3/2}]$ 単位のみからなると、その粘度が高くなりすぎ取扱い作業性が悪化する場合があるからである。aは平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、好ましくは $0 < a \leq 0.8$ であり、より好ましくは $0.3 \leq a \leq 0.8$ である。これは、この範囲の上限を超えるとオルガノポリシロキサンの分子量が小さくなりすぎ、本発明組成物の硬化物から(A)成分が滲み出したりして周囲を汚染したりする場合があるからである。bは平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、好ましくは $0 \leq b \leq 0.6$ である。これは、bがこの範囲の上限を超えると、本発明組成物の硬化物が脆くなる場合があるからである。cは平均 $0.2 \leq c \leq 0.9$ であり、好ましくは $0.4 \leq c \leq 0.9$ である。これは、cがこの範囲の下限未満であると本発明組成物の接着性が十分でなくなったり、本発明硬化物が脆くなったりする場合があり、この範囲の上限を超えると粘度が高くなりすぎて本発明組成物の取扱い作業性が悪化したり、その硬化物の可撓性が適当でなくなる場合があるからである。

【0015】

シロキサン単位式(1)で表される好ましい(A)成分としては、下記式で示されるオルガノポリシロキサンが例示される。下記の各式中、a、bおよびcは前記のとおりであるが、aおよびbは0ではない。x、yは $0.1 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 0.2$ であり、かつ $x + y = c$ であり、 $0.2 \leq x / (x + y)$ である。下記式中、Xはグリシドキシプロピル基、Yは2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基を表す。

【0016】





【0017】

(A)成分を調製する方法としては、フェニルトリアルコキシシランと芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を有するアルコキシシラン、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランや2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの脱アルコール縮合反応により調製する方法；フェニルトリクロロシランやフェニルトリアルコキシシランの共加水分解縮合反応により調製された分岐状フェニルポリオルガノシロキサン中のシラノール基と芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を有するアルコキシシラン、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランや2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランとの脱アルコール縮合反応により調製する方法；および、フェニルトリクロロシランやフェニルトリアルコキシシランをジメチルクロロシランなどのケイ素原子結合水素原子含有シラン類存在下で共加水分解縮合反応することによって調製したケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと、脂肪族不飽和基および芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を有する化合物とのヒドロシリル化反応により調製する方法が例示される。

【0018】

他にも、フェニルトリクロロシランやフェニルトリアルコキシシランの共加水分解縮合反応により調製された分岐状フェニルポリシロキサンを分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチル(3-グリシドキシプロピル)シロキサン・ジメチルシロキサン共重合体もしくは分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチル(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルシロキサン)・ジメチルシロキサン共重合体とを塩基性重合触媒の存在下で平衡重合する方法； $[C_6H_5SiO_{3/2}]$ 単位からなるシリコーンレジンと環状メチル(3-グリシドキシプロピル)シロキサンもしくは環状メチル(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルシロキサン)とを塩基性重合触媒の存在下で平衡重合する方法；および、 $[C_6H_5SiO_{3/2}]$ 単位からなるシリコーンレジンと環状メチル(3-グリシドキシプロピル)シロキサンもしくは環状メチル(2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル)シロキサンと環状ジメチルシロキサンとを酸性もしくは塩基性重合触媒の存在下で平衡重合する方法も例示される。

【0019】

(A)成分は、種類のオルガノポリシロキサンでもよく、また、二種類以上のオルガノポリシロキサンからなる混合物でもよい。25℃における性状は、液状、固体状のいずれであってもよい。固体状の場合には、有機溶剤を用いたり、加熱したりすることで、他の成分と均一に混合することができる。なお、配合や取扱いの容易さから、25℃で液体であることが好ましい。(A)成分の重量平均分子量は、500~10000が好ましく、750~3000がより好ましい。

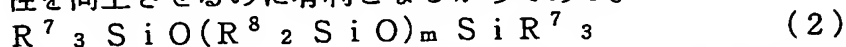
【0020】

(B)フェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個含有する直鎖状のオルガノポリシロキサンは、(A)成分の架橋剤であり、後述する(C)成分の作用により(A)成分中のエポキシ基と反応して本発明組成物を架橋硬化させる働きがある。(B)成分中のフェノール性水酸基含有一価炭化水素基以外の一価炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン置換アルキル基がある。(B)成分は少数のケイ素結合水素原子、水酸基、アルコキシ基を含有してもよい。(B)成分は25℃において、固形、液状のいずれでもよいが、取扱いの容易さから、液状が好ましい。具体的には、25℃において1~1000000mPa・sの粘度を有することが好ましく、特に、100~5000mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の可撓性および機械的強度が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、本発明組成物の取扱い作業性が低

下する傾向があるからである。

【0021】

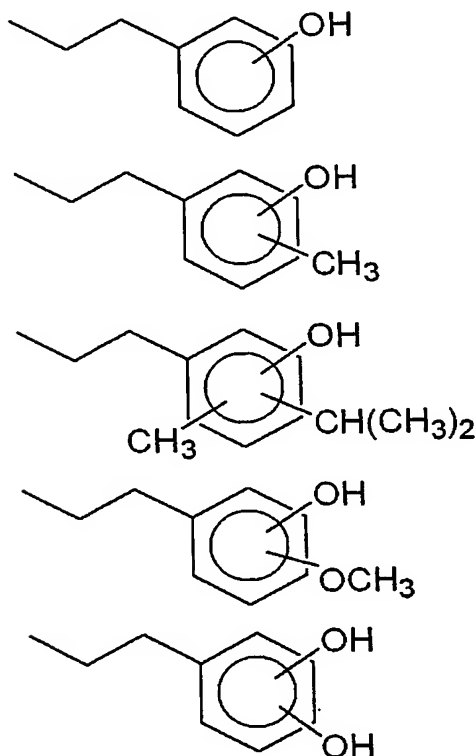
好ましい (B) 成分は下記式 (2) で表される。これは、本発明組成物の硬化物の可撓性を向上させるのに有利となるからである。



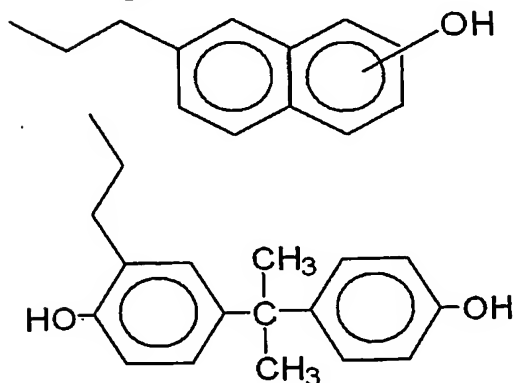
式中、 R^7 、 R^8 は同じかまたは異なる一価炭化水素基であり、これらのうち少なくとも2個はフェノール性水酸基含有一価炭化水素基である。フェノール性水酸基含有一価炭化水素基は分子中に2個以上あればよいが、好ましくは2個である。好ましいフェノール性水酸基含有一価炭化水素基は、フェノール基結合アルキル基であり、下記のものが例示される。

【0022】

【化1】



【化2】



【0023】

他の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；ビニル基、アリル基、プテニル基、ペテニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基；クロロメチル基、3

ークロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。中でもアルキル基、特にメチル基が好ましい。式中の m は 0 ~ 1000 の整数であり、好ましくは 0 ~ 100 であり、より好ましくは、0 ~ 20 である。これは、式中の m が上記範囲内であると (B) 成分の粘度が十分に低く、(A) 成分への配合や取扱いが容易になり、さらには、本発明の硬化性シリコン組成物を無溶剤で液状とすることが可能となるからである。

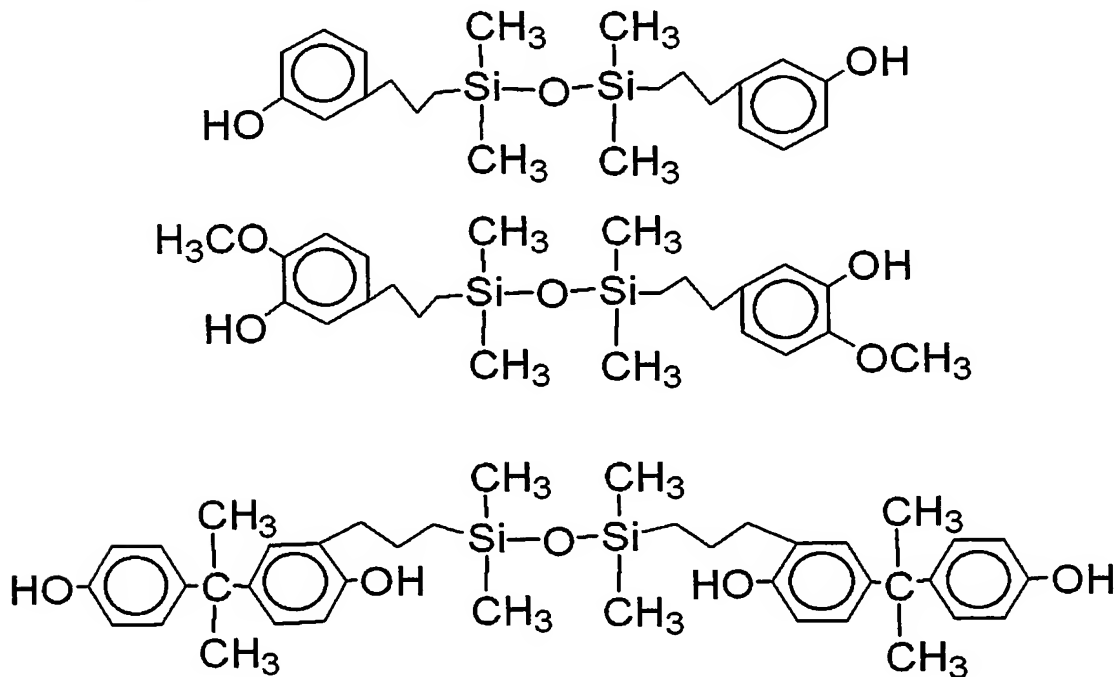
【0024】

(B) 成分の配合量は、(A) 成分中のエポキシ基に対して (B) 成分中のフェノール性水酸基のモル比が 0.2 ~ 5 となる量であり、特に、0.3 ~ 2.5 となる量が好ましく、0.8 ~ 1.5 となる量がより好ましい。これは、(A) 成分中のエポキシ基に対する (B) 成分中のフェノール性水酸基のモル比が 0.2 未満であると組成物が十分に硬化せず、また、5 を越えると硬化後の機械的特性が著しく低下するためである。

【0025】

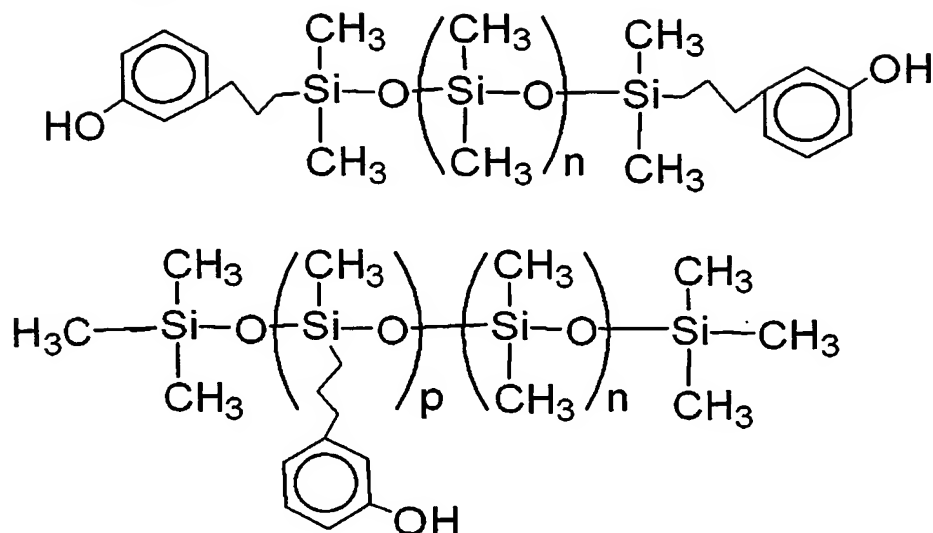
好ましい (B) 成分としては、下記のものが例示される。なお、式中の n は 1 ~ 20 の整数であり、 p は 2 ~ 10 の整数である。

【化3】



【0026】

【化 4】



【0027】

(B) 成分は、公知の方法によって調製することが出来る。例えばアルケニル基含有フェノール化合物とケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンとをヒドロシリル化触媒の存在下で付加反応させる方法が例示される。

【0028】

(C) 成分は (A) 成分中のエポキシ基と (B) 成分中のフェノール性水酸基の反応、すなわち、本発明組成物の硬化を促進するための成分である。(C) 成分としては、三級アミン化合物、アルミニウムやジルコニウム等の有機金属化合物、ホスフィン等の有機リン化合物、異環型アミン化合物、ホウ素錯化合物、有機アンモニウム塩、有機スルホニウム塩、有機過酸化物やこれらの反応物等が例示される。例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボレート、テトラフェニルホスフィン・テトラフェニルボレート等のリン系化合物；トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、α-メチルベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等の第3級アミン化合物；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物が例示される。なお、本発明の硬化性シリコン組成物の可使時間を延ばすことができるので、カプセル化された硬化促進剤が好ましい。カプセル化された硬化促進剤としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂中にアミン触媒を配合したカプセル化アミン触媒(HX-3088：旭化成株式会社製)が挙げられる。

【0029】

(C) 成分は本発明組成物を硬化させるのに十分な量であればその配合量は限定されないが、好ましくは、(A) 成分100重量部当り、0.01~50重量部であり、さらに好ましくは、0.1~5重量部である。

【0030】

本発明組成物には、硬化物の強度を向上させるために(D) 充填剤を配合してもよい。充填剤としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、アルミナとシリカを成分とするセラミック繊維、ボロン繊維、ジルコニア繊維、炭化ケイ素繊維、金属繊維等の繊維状充填剤；熔融シリカ、結晶性シリカ、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化亜鉛、焼成クレイ、カーボンブラック、ガラスビーズ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ベリリウム、カオリン、雲母、ジルコニア等の粉粒体状充填剤；およびこれらの2種以上の混合物が例示される。また、(D) 成分の平均粒子径や形状は限定されないが、成形性が優れること

から、平均粒子径が $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ である球状シリカが好ましい。

【0031】

(D) 成分の配合量は、本発明組成物の流動性を損なわないことから (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して、 $0 \sim 2000$ 重量部が好ましく、さらに、 $50 \sim 1000$ 重量部がより好ましい。

【0032】

さらに、(A) 成分または (B) 成分、あるいはそれらの混合物に (D) 成分を良好に分散させ、本発明組成物の硬化時の基材への接着性を向上させるために、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等のカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシラン；N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有アルコキシシランが例示される。また、チタネートカップリング剤としては、i-プロポキシチタントリ(i-イソステアレート)が例示される。

【0033】

その他任意の成分として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等の有機溶剤を配合してもよい。

【0034】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および必要により (D) 成分やその他の任意成分を均一に混合することで得られる。混合方法は特に限定されないが、(A)成分、(B)成分、(C)成分、必要により (D) 成分やその他の任意成分を同時に配合する方法；(A)成分と (B)成分をプレミックスした後、(C)成分と必要により (D) 成分やその他の任意成分を配合する方法；(A)成分、(B)成分と必要により (D) 成分やその他の任意成分をプレミックスした後、(C)成分を配合する方法が例示される。(A)成分、(B)成分、(C)成分および必要により (D) 成分やその他の任意成分を混合する混合装置としては特に限定がなく、一軸または二軸の連続混合機、二本ロール、ロスミキサー、ホバートミキサー、デンタルミキサー、プラネタリミキサー、ニーダーミキサーが例示される。

【0035】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、トランスファーモールド、インジェクションモールド、ポットティング、キャストイング、粉体塗装、浸漬塗布、滴下等の方法により使用することができる。なお、ポットティングやスクリーン印刷、塗布など種々の使用方法が選択でき、少量使用の用途にも適合しやすいことから、液状あるいはペースト状であることが好ましい。また、本発明の硬化性シリコーン組成物は、硬化後は可撓性および接着性に優れた硬化物になるので、電気部品や電子素子の封止剤、注型剤、コーティング剤、接着剤等として有用である。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例により説明する。なお、硬化性シリコーン組成物および硬化物の諸特性は以下に示す方法により測定した。

【0037】

[粘度]: E型粘度計 (TOKIMEC社製、DIGITAL VISCOMETER D

V-U-E II型)を用いて、25℃、回転数2.5の条件で測定した。

[熱膨張率]: 硬化性シリコン組成物を幅4mm、長さ15mm、深さ4mmのキャビティを有する金型に充填し、70mmHgで脱泡した後、150℃、2.5MPaの条件で60分間プレス硬化した。次いで180℃で2時間オープン中で2次加熱して硬化物試験片を得た。得られた試験片をTMA(真空理工株式会社製TM-9200)を使用して、昇温2.5℃/分で25℃から210℃まで昇温し熱膨張を測定した。

[複素粘弾性率]: 硬化性シリコン組成物を幅10mm、長さ50mm、深さ2mmのキャビティを有する金型に充填し、70mmHgで脱泡した後、150℃、2.5MPaの条件で60分間プレス硬化した。次いで180℃で2時間オープン中で2次加熱しての硬化物試験片を得た。得られた試験片をARES粘弾性測定装置(Reometric Scientific社製)を使用し、ねじれ0.5%、振動数1Hz、昇温速度3℃/分で-50℃から150℃へ昇温したときの25℃での複素粘弾性率を測定した。

[接着性]: ソルダレジスト(現像型ソルダレジスト、太陽インキ製造株式会社製PSR-4000 CC02/CA-40 CC02)をビスマレイミド・トリアジン樹脂(通称: BT樹脂)製基盤に塗布し、紫外線乾燥、露光、硬化(150℃、1時間)して、BT基板上にソルダレジスト層(50μm厚み)を形成し、これを被着体とした。この他に、ガラス板、アルミ板、ニッケル板、銅板も被着体として評価した。硬化性シリコン組成物およそ1cm³を、これらの被着体上に塗布し125℃で2時間オープン中で加熱した後、180℃で2時間オープン加熱を行って接着性評価用試験片を得た。得られた試験片から、硬化物をデンタルスパチュラを用いて剥がし、その接着性を顕微鏡下で目視観察した。凝集破壊の場合を○、薄皮が残った状態で界面剥離する場合を△、界面剥離の場合を×、とした。

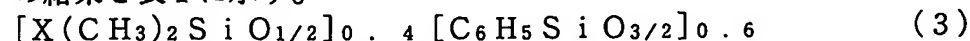
[硬化性試験]: ガラス板上に厚さ40μmのテープを5枚貼り付けて幅15mm、長さ50mm、厚さ0.2mmのキャビティを設け、その中に硬化性シリコン組成物をスキージを用いて充填した。得られた試験片を150℃の熱風循環式オープンに入れて、15分毎に硬化性シリコン組成物表面をデンタルスパチュラで触れて、試料の糸引きがなくなるまでの時間を追跡した。

[重量平均分子量]: トルエンを溶媒としてGPCで測定した、ポリスチレン換算した重量平均分子量を示す。

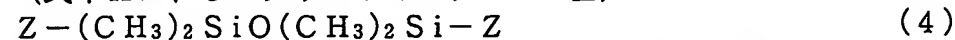
【0038】

[実施例1]

下記シロキサン単位式(3)で表される重量平均分子量1000、粘度9630mPa・s、エポキシ当量345のオルガノポリシロキサンを25.0重量部、下記シロキサン単位式(4)で表される粘度3050mPa・sのオルガノポリシロキサンを13.0重量部(式(3)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、式(4)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、HX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量: 40重量%)を1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均1.5μm)を60.0重量部混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表1に示す。



(式中Xは、3-グリシドキシプロピル基)



(式中Zは3-(m-ヒドロキシフェニル)プロピル基)

【0039】

[実施例2]

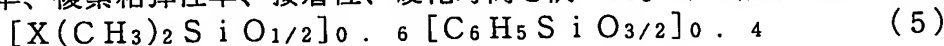
前記式(3)で表される重量平均分子量1000、粘度9630mPa・s、エポキシ当量345のオルガノポリシロキサンを25.0重量部、前記式(4)で表される粘度3050mPa・sのオルガノポリシロキサンを13.0重量部(式(3)で表されるオル

ガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、式(4)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1.0重量部、HX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量:40重量%)を1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 $1.5\mu\text{m}$)を60.0重量部混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表1に示す。

【0040】

[実施例3]

下記シロキサン単位式(5)で表される重量平均分子量1000、粘度 $1290\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、エポキシ当量270のオルガノポリシロキサンを21.0重量部、前記式(4)で表される粘度 $3050\text{mPa}\cdot\text{s}$ のオルガノポリシロキサンを17.0重量部(式(5)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、式(4)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1.0重量部、HX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量:40重量%)を1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 $1.5\mu\text{m}$)を60.0重量部を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表1に示す。

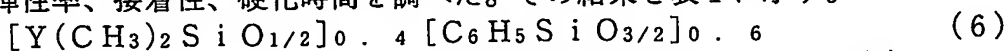


(式中Xは3-グリシドキシプロピル基)

【0041】

[実施例4]

下記シロキサン単位式(6)で表される重量平均分子量2200、粘度 $1900\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、エポキシ当量345のオルガノポリシロキサンを24重量部、前記式(4)で表される粘度 $3050\text{mPa}\cdot\text{s}$ のオルガノポリシロキサンを14重量部(式(6)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、式(4)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1.0重量部、HX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量:40重量%)を1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 $1.5\mu\text{m}$)を60.0重量部混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表1に示す。



(式中Yは、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基)

【0042】

[比較例1]

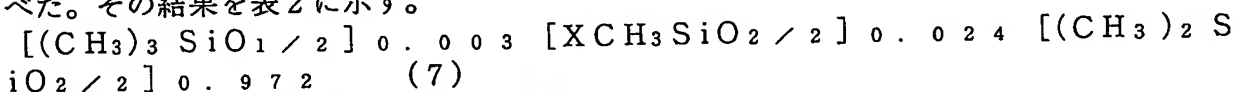
ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製、エピコート828、粘度 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、エポキシ当量190)を23.0重量部、液状フェノール化合物(明和化成株式会社製、MEH8000H)を17.0重量部、硬化促進剤としてHX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量:40重量%)を1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 $1.5\mu\text{m}$)60.0重量部を混合して、硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表2に示す。その硬化物の複素弾性率が2900と非常に高く剛直であることが認められた。

【0043】

[比較例2]

下記シロキサン単位式(7)で表される重量平均分子量45000、粘度 $17700\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、エポキシ当量3850のオルガノポリシロキサンを36.0重量部、前記式(

4) で表される粘度3050 mPa・sのオルガノポリシロキサンを2.0重量部(式(7)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、式(4)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、硬化促進剤としてHX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量:40重量%)を1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均1.5 μm)を60.0重量部を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表2に示す。

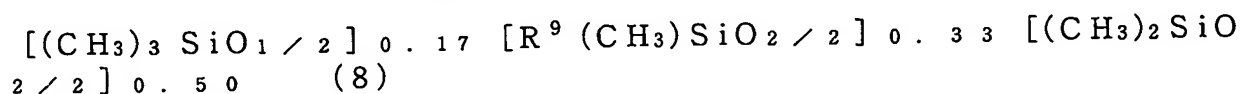


(式中Xは3-グリシドキシプロピル基)

【0044】

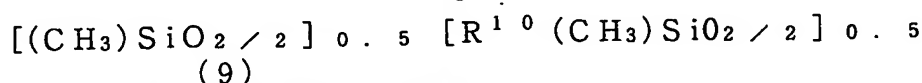
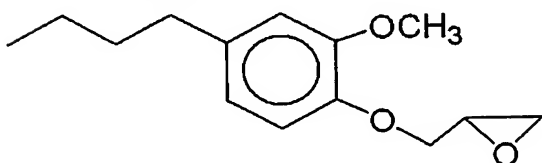
【比較例3】

下記シロキサン単位式(8)で表される重量平均分子量1500、粘度1200 mPa・s、エポキシ当量370のオルガノポリシロキサンを21.0重量部、下記シロキサン単位式(9)で表される重量平均分子量630、粘度840 mPa・sのオルガノポリシロキサンを17.0重量部(式(8)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、式(9)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、硬化促進剤としてHX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂中にカプセル化アミン触媒が40重量%含有)を1.0重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均1.5 μm)70.0重量部を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、金型に注型して150℃で2時間オープン加熱した後180℃で2時間オープン加熱した以外は、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率を調べた。また、前述の条件で、接着性、硬化時間を調べた。その特性を表2に示す。



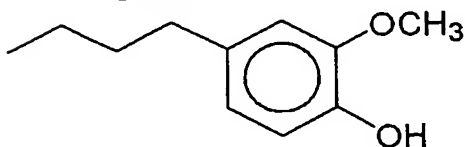
式中R⁹は、下式で表される基:

【化5】



式中R¹⁰は、下式で表される基:

【化6】



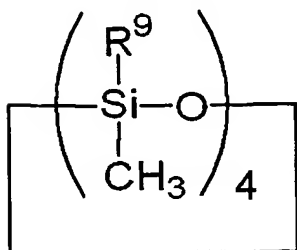
【0045】

【比較例4】

下式(10)で表される重量平均分子量950、粘度177000 mPa・s、エポキシ当量240のオルガノポリシロキサンを21.0重量部、上記式(9)で表される重量平均分子量630、粘度840 mPa・sのオルガノポリシロキサンを17.0重量部(式(10)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、前記式(9)

で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、硬化促進剤としてHX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂中にカプセル化アミン触媒が40重量%含有)を1.0重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 $1.5\mu\text{m}$)70.0重量部を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、金型に注型して 150°C で2時間オープン加熱した後 180°C で2時間オープン加熱した以外は、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率を調べた。また、前述の条件で、接着性、硬化時間を調べた。その特性を表2に示す。

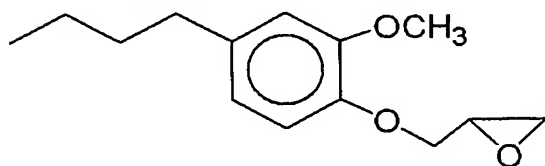
【化7】



(10)

式中 R^9 は、下式で表される基:

【化8】

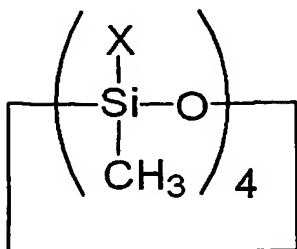


【0046】

[比較例5]

下式(11)で表される重量平均分子量696、粘度 $110\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、エポキシ当量174のオルガノポリシロキサンを17.0重量部、前記式(4)で表される粘度 $305\text{mPa}\cdot\text{s}$ のオルガノポリシロキサンを20.0重量部(式(11)で表されるオルガノポリシロキサン中のエポキシ基のモル数と、式(4)で表されるオルガノポリシロキサン中のフェノール性水酸基のモル数の比が1.0となる量)、硬化促進剤としてHX-3088(旭化成株式会社製カプセル型アミン触媒、アミン触媒含有量:40重量%)を1.0重量部、および球状非晶質シリカ(株式会社アドマテック製アドマファイン、平均 $1.5\mu\text{m}$)を60.0重量部を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。真空脱泡後、前述の条件で熱膨張率、複素粘弾性率、接着性、硬化時間を調べた。その結果を表2に示す。

【化9】



(11)

(式中Xは3-グリシドキシプロピル基)

【0047】

【表 1】

	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	2	3	4
粘度 (Pa·s)	10	14	7	15
熱膨張率 (ppm/°C)	110	110	120	100
複素粘弾性率 (MPa)	80	86	90	90
接着性 (ソルダーレジスト)	○	○	○	○
接着性 (ニッケル)	○	○	○	○
接着性 (銅)	○	○	○	○
接着性 (アルミニウム)	○	○	○	○
接着性 (ガラス)	○	○	○	○
硬化時間 (min)	15	15	15	15

【0048】

【表 2】

	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5
粘度 (Pa·s)	199	>500	27	81	5
熱膨張率 (ppm/°C)	67	—*	130	80	120
複素粘弾性率 (MPa)	2900	—*	60	350	80
接着性 (ソルダーレジスト)	○	×	○	○	×
接着性 (ニッケル)	○	×	○	○	×
接着性 (銅)	○	×	○	○	×
接着性 (アルミニウム)	○	×	○	○	○
接着性 (ガラス)	○	×	○	○	○
硬化時間 (min)	30	90	120	120	15

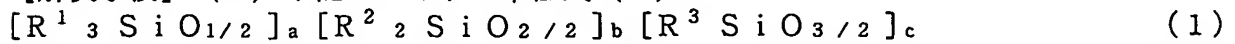
*：硬化物が非常に脆く、測定できなかった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】迅速に硬化し、硬化後は可撓性および接着性が優れた硬化樹脂となる硬化性シリコン組成物を提供する。

【解決手段】(A) 下記シロキサン単位式(1)：



{式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一価炭化水素基であり、そのうち少なくとも2個は芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基であり、 R^3 の20モル%以上はフェニル基であり、 $a+b+c=1$ であり、 a は平均 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、 b は平均 $0 \leq b \leq 0.8$ であり、 c は平均 $0.2 \leq c \leq 0.9$ である。}で表される芳香環を含まないエポキシ基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B)フェノール性水酸基含有一価炭化水素基を少なくとも2個有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、および(C)硬化促進剤からなることを特徴とする、硬化性シリコン組成物。

【選択図面】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-378521
受付番号	50301848001
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年11月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月 7日

特願 2 0 0 3 - 3 7 8 5 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更新月日	1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号
氏 名	東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.